

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-051210**

(43)Date of publication of application : **21.02.1990**

(51)Int.Cl. **H01G 9/04**

G22C 21/00

(21)Application number : **63-202586** (71)Applicant : **NIPPON FOIL MFG CO LTD**

(22)Date of filing : **12.08.1988** (72)Inventor : **YAMAMOTO KANESHIGE
ARAKI KEIICHI**

(54) ALUMINUM ALLOY FOR ELECTROLYTIC CAPACITOR CATHODE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To contrive the improvement of etching characteristic without producing excessive melting by adding a specific element in an aluminum alloy.

CONSTITUTION: An ingot of Si 0.010-0.050%, Fe 0.020-0.075, Mg 0.002-0.010%, Zn 0.005-0.012%, Cu 0.003% or less as an unavoidable impurity, other unavoidable elements 0.002% and a remaining part Al are homogenized to treat at 500-550° C for 20 hours or more. Next, hot rolling is roughly performed at 400° C or more, further hot finishing rolling is performed at the inlet temperature of 400° C or more and outlet temperature of 250° C or less for 20 minutes or less and thereafter an Al alloy foil of a specific thickness is obtained by performing cold rolling without intermediate annealing. The Al alloy foil is superior in an etching characteristic, an electrolytic capacitor cathode foil obtained by etching treatment has large capacitance and the large-sized capacitance per unit face can be obtained.

⑩ 日本国特許庁(J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-51210

⑬ Int. Cl.⁵

H 01 G 9/04
C 22 C 21/00

識別記号

3 3 1

庁内整理番号

H

7924-5E
6813-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔及びその製造方法

⑯ 特 願 昭63-202586

⑰ 出 願 昭63(1988)8月12日

⑱ 発 明 者 山 本 兼 滋 滋賀県草津市山寺町笹谷61-8 日本製箔株式会社滋賀工場内

⑲ 発 明 者 荒 木 啓 一 滋賀県草津市山寺町笹谷61-8 日本製箔株式会社滋賀工場内

⑳ 出 願 人 日本製箔株式会社 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 奥村 茂樹

明 細 書

1. 発明の名称

電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) Si 0.010~0.050 %、Fe 0.020~0.075 %、Mg 0.002~0.010 %、Zn 0.005~0.012 %、不可避免的な不純物としてCu 0.003%以下及び他の不可避免元素0.002 %以下、残部Alよりなり、MgとFe又はSiとで金属間化合物が形成されていることを特徴とする電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔。

(2) Si 0.010~0.050 %、Fe 0.020~0.075 %、Mg 0.002~0.010 %、Zn 0.005~0.012 %、不可避免的な不純物としてCu 0.003%以下及び他の不可避免元素0.002 %以下、残部Alの鋳塊を、温度 500℃~550℃、時間20時間以上の条件で均質化処理し、次いで温度 400℃以上の条件で熱間粗圧延し、更に入側の温度 400℃以上、出側の温度 250℃以下、時間2分以下の条件で熱間仕上げ圧延し、その後中間焼鈍を行うことなく冷間圧延することを特徴

とする電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、高い静電容量を示す電解コンデンサ陰極箔を得るのに好適な、エッチング特性に優れたアルミニウム合金箔及びその製造方法に関するものである。

【従来の技術】

電解コンデンサ陰極用箔としては、99.85%Al純度程度のアルミニウム合金箔と、Cu又はCu及びFe等を添加した99.50%Al純度程度のアルミニウム合金箔が、従来から主に使用されている。前者は後者に比較して、耐久性に優れているが、エッチング特性に劣り静電容量の高いものが得られにくいという欠点があった。

エッチングは、アルミニウム合金箔の表面に微細な凹凸部を形成させ、箔の表面積を増大させて、静電容量を高めるために行われるものである。エッチング処理は、塩化物イオンを含有した水溶液

中で行われる。一般的に塩化物イオンの濃度が濃いほど、アルミニウム合金箔の表面積拡大率が大きく、静電容量が高くなる。しかし、塩化物イオンの濃度がある一定の限界量を超えると、アルミニウム合金箔表面の溶解が過度になり、結果的にエッチング初期にできた微細な凹凸部が破壊され、表面積が減少し、静電容量も低くなってしまふということがある。この過度の溶解を抑制するために、エッチング液中に硫酸、硝酸等の酸を添加してエッチングが行われている。

しかし、現在使用されている 99.85%Al 純度のアルミニウム合金箔において、上記のようなエッチング処理を施しても過度の溶解が起こりやすく、静電容量の高いものが得られにくいという欠点があった。

【発明が解決しようとする課題】

一般的に、アルミニウム合金箔の酸性溶液（エッチング液）中における電解化学的溶解の機構は、Al の電極電位よりも高い電極電位を有する合金元素又は不純物元素が析出物として存在していると、

ことを特徴とする電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔及びこの合金箔の製造方法に係るものである。

本発明に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔の構成成分の組成範囲は、下記のとおりである。なお、本発明において%はすべて重量%を表している。

Si は、0.010～0.050 % である。Si はアルミニウムの原料であるボーキサイトに含まれているものである。三層電解法や偏析法の精製工程を経ないアルミニウムには、この程度の量の Si が含まれている。Si を 0.010% 未満とするには、特別なアルミニウムの精製工程を経なければならず、アルミニウムが高価になるため好ましくない。Si が 0.050% を超えると、Al 純度が低下し、電解コンデンサ用として用いるのに好ましくない。

Fe は、0.020～0.075 % である。Fe もボーキサイトに含まれているものである。三層電解法等の精製工程を経ないアルミニウムには、この程度の量の Fe が含まれている。Fe を 0.020% 未満とする

Al がアノード、析出物がカソードとして働く局部電池を形成する。従って、カソードからアノードへ電流が流れ、アノードである Al が陽イオンとなって酸性溶液中に溶解する。そして、これはカソード即ち電極電位が Al よりも高い析出物の数が多いほど顕著となる。

本発明者等は、この溶解機構が 99.85%Al 純度のアルミニウム合金箔のエッチング処理中に生じており、このために過度の溶解が起こると考え、アルミニウム合金にある特定の元素を添加して、過度の溶解になるべく生じないようにし、エッチング特性に優れた 99.85%Al 純度程度の電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔を得ることに成功したのである。

【課題を解決するための手段及び作用】

即ち本発明は、Si 0.010～0.050 %、Fe 0.020～0.075 %、Hg 0.002～0.010 %、Zn 0.005～0.012 %、不可避的不純物として Cu 0.003% 以下及び他の不可避元素 0.002 % 以下、残部 Al よりなり、Hg と Fe 又は Si とで金属間化合物が形成されている

には、特別なアルミニウムの精製工程を経なければならず、アルミニウムが高価になるため好ましくない。Fe が 0.075% を超えると、Fe の析出物の存在を回避することができず、この析出物と Al との間で局部電池を作り、エッチング液中で Al が過溶解するため好ましくない。

Hg は、0.002～0.010 % である。Hg は、一般的にはボーキサイト中に含まれていないものであり、本発明において特徴的な成分である。Hg は、上記の Fe や Si と金属間化合物を形成し、Fe-Al 間における局部電池の形成を防止するものである。Hg は、Al よりも標準電極電位が低く、標準電極電位が Al よりも高い Fe と金属間化合物を作ると、この金属間化合物は Al と近似の標準電極電位を持つことになる。従って、Al と Fe や Si 等との標準電極電位の差が顕著にならず、エッチング液中で Al の過溶解を防止することができるのである。Hg が 0.002% 未満であると、Fe や Si と金属間化合物を作るのに量が不足し、好ましくない。Hg が 0.010% を超えると、Al 純度が低下し、電解コンデンサ用として

用いるのに好ましくない。

Znは、0.005～0.012 %である。Znも、一般的にはボーキサイト中に含まれていないものであり、本発明において特徴的な成分である。Znは、Alへよく固溶し且つ標準電極電位がAlよりも高いため、Znが固溶したAlは標準電極電位が高くなる。従ってZnは、AlとFe等との標準電極電位差を小さくし、AlとFe等との間に局部電池が形成されるのを防止し、そしてエッチング液中におけるAlの過溶解を防止するものである。Znが0.005%未満であると、Alの標準電極電位を高める作用が低下し、好ましくない。Znが0.012%を超えると、Al純度が低下し、電解コンデンサ用として用いるのに好ましくない。

本発明においては、上記の成分以外に不可避的不純物が混入することがある。不可避的不純物としてはまずCuが挙げられ、その許容限界は0.003 %である。Cuはボーキサイトに含まれていることがあり、三層電解法等の精製工程を経ないアルミニウムには、0.003%程度以下のCuが含まれてい

ることがある。なお、ボーキサイトの種類によっては、Cuを含んでいないものもあり、その場合にはCuはアルミニウム合金箔中に含まれない。Cuが0.003%を超えると、Al純度が低下し、電解コンデンサ用として用いるのに好ましくない。Cu以外の不可避元素としては、代表的にはTiが挙げられる。これは、ボーキサイト中に含まれている場合があり、0.002 %程度以下のTiが含まれていることがある。Ti等の不可避元素が0.002%を超えて混入してくると、Al純度が低下し、電解コンデンサ用として用いるのに好ましくない。不可避元素の中でもTiは標準電極電位がAlより低く且つAlに固溶しにくい。従って、その含有量が多くなると結果的にTiの析出量が多くなり、AlとTiとの間に局部電池を形成してエッチング液中でAlが過溶解するため、好ましくない。

本発明においては、MgとFe又はSiとの間で金属間化合物が形成されている必要がある。Mgは、Alよりも標準電極電位が低く、標準電極電位がAlよりも高いFe等と金属間化合物を作ると、この金属

間化合物はAlと近似の標準電極電位を持つことになる。従って、AlとFeやSi等との標準電極電位の差が顕著にならず、エッチング液中でAlの過溶解を防止することができるのである。

次に、本発明に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔の製造方法について説明する。

本発明に係る製造方法は、Si 0.010～0.050 %、Fe 0.020～0.075 %、Mg 0.002～0.010 %、Zn 0.005～0.012 %、不可避的不純物としてCu 0.003 %以下及び他の不可避元素0.002 %以下、残部Alの鋳塊を、温度 500℃～550℃、時間20時間以上の条件で均質化処理し、次いで温度 400℃以上の条件で熱間粗圧延し、更に入側の温度 400℃以上、出側の温度 250℃以下、時間2分以下の条件で熱間仕上げ圧延し、その後中間焼鈍を行うことなく冷間圧延することの特徴とするものである。

本発明においては、まずアルミニウム地金を溶かして鋳型に流す前に、MgやZn等を添加して、ある特定の成分組成を持つ鋳塊を作る。特定の成分組成にする理由等は、前述したとおりである。

この鋳塊を、温度 500～550℃、時間20時間以上の条件で均質化処理する。均質化処理は、鋳塊中の各成分を均一に分散させるために行われるものである。温度が 500℃未満であると、MgとFeやSiとの金属間化合物が形成されにくくなるため、好ましくない。端的に言えば、各成分元素が均一に分布しない恐れがあるため、好ましくない。温度が 550℃を超えた場合も、MgとFeやSiとの金属間化合物が形成されにくくなるため、好ましくない。時間が20時間未満の場合も同様に、MgとFeやSiとの金属間化合物が形成されにくくなるため、好ましくない。工業的には、20～25時間程度が好ましい。

均質化処理の後、鋳塊に熱間粗圧延が施される。熱間粗圧延は温度 400℃以上という条件で施される。温度が 400℃未満であると、FeやSi等が析出する恐れがあるため、好ましくない。

熱間粗圧延の後、熱間仕上げ圧延が施される。熱間仕上げ圧延は、入側の温度 400℃以上、出側の温度 250℃以下、時間2分以下の条件で施され

特開平2-51210(4)

第1表

	成 分 (%)					
	Si	Fe	Mg	Zn	Cu	Al
イ	0.030	0.045	0.010	0.010	-	99.88
ロ	0.015	0.070	0.004	0.010	0.003	99.898
ハ	0.040	0.065	0.008	0.007	-	99.88
ニ	0.010	0.055	0.002	0.005	0.001	99.927
ホ	0.045	0.020	0.006	0.012	-	99.917
ヘ	0.050	0.075	0.010	0.012	-	99.853
ト	0.030	0.045	-	-	-	99.925
チ	0.030	0.045	-	0.010	-	99.915
リ	0.030	0.045	0.001	-	-	99.924

(以下余白)

る。入側の温度を 400℃未満にしたり、出側の温度が 250℃を超えたり、時間が2分を超えて熱間仕上げ圧延が施されると、FeやSi等が析出する恐れがあるため、好ましくない。

熱間仕上げ圧延の後、直ちに即ち中間焼鈍を行うことなく冷間圧延を施す。

冷間圧延により所望の厚さの電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔が得られる。また、冷間圧延後に最終焼鈍を施して、電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔を得ることもできる。そして、これらにエッチング処理を施すことにより電解コンデンサ陰極箔を得ることができる。

【実施例】

第1表に示す組成の鋳塊(厚さ 400mm)を準備した。

この鋳塊を、第2表に示す条件(温度及び時間)で均質化処理し、入側温度 480℃、出側温度 400℃で時間5分の熱間粗圧延を行い(粗圧延後の厚み25mm)、次いで入側温度 400℃、出側温度 230℃で時間1分の熱間仕上げ圧延を行い、厚み

第2表

		鋳塊	均質化処理 (℃×hr)	最終焼鈍	厚み μ	性 能	
						溶解減量	静電容量
実 施 例	1	イ	520×25	なし	20	0.95	195
	2	イ	520×25	300℃	50	1.22	185
	3	イ	520×25	350℃	50	1.04	215
	4	イ	520×25	450℃	50	1.02	230
	5	ロ	500×30	なし	20	1.04	183
	6	ハ	500×30	なし	20	1.01	188
	7	ニ	550×20	なし	20	1.02	176
	8	ホ	550×20	なし	20	1.03	172
	9	ヘ	520×25	なし	20	1.05	182
比 較 例	1	ト	520×25	なし	20	1.15	136
	2	チ	520×25	なし	20	1.12	145
	3	リ	520×25	なし	20	1.10	138
	4	イ	520×6	なし	20	1.18	153
	5	イ	560×6	なし	20	1.22	142
	6	イ	480×25	なし	20	1.31	127

mmのアルミニウム板を得た。これを冷間圧延して第2表に示す厚さのアルミニウム箔とした。なお、冷間圧延後の最終焼鈍は所望に応じて行った。

得られたアルミニウム箔の性能を評価するために、溶解減量(mg/cm²)と静電容量(μF/cm²)を測定した。これらは、塩酸 4.5重量%及び硝酸 0.5重量%が溶解されている水溶液中にアルミニウム箔を浸漬し、AC 0.3 A/cm²の電流を2分間流して、電解エッチングをした後に測定したものである。なお、静電容量は硝酸 8.3重量%の水溶液中においてキャパシタンスメーターを用いて0 v.f.で測定した。

溶解減量と静電容量の性能結果は第2表に示したとおりである。この結果より明らかなように、実施例1～9で得られたアルミニウム合金箔は、溶解減量に対して静電容量が大きく、表面に微細な凹部が多数形成されていることがわかる。これに対し、比較例1～6は溶解減量に対して静電容量が小さく、表面に凹凸部は形成されているものの、実施例に比較して微細なものではないことが

手続補正書

平成1年11月13日



特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和63年特許願第202586号

2. 発明の名称

電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔及び
その製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13番9号

名称 日本製箔株式会社

代表者 松井 元義

4. 代理人

住所 大阪府大阪市中央区淡路町2丁目2番6号

大洋ビル5階 (〒541)

電話 大阪(06)223-0570

氏名 (8915) 弁理士 奥村 茂樹

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



わかる。なお、比較例4～6は含有成分元素が実施例1～4と同じであるが、均質化条件が異なるためMgとFe又はSiとで金属間化合物が形成されおらず、その結果静電容量が小さいと考えられる。

【発明の効果】

以上説明したように、本発明に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔はエッチング特性に優れており、これをエッチング処理して得られた電解コンデンサ陰極箔は静電容量が大きく、単位面積当たり大容量のコンデンサを得ることができるという効果を奏する。更に、本発明に係る電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔はAl純度が低くてもよいので、精製工程を経ないアルミニウムを用いて安価に得ることができるという効果を奏する。

また、本発明の製造方法によれば、上記の如き特性に優れた電解コンデンサ陰極用アルミニウム合金箔を確実に得ることができるという効果を奏する。

特許出願人 日本製箔株式会社

代理人 弁理士 奥村茂樹

6. 補正の内容

明細書第7頁第4～14行目に「Znは、Alへよく固溶し………(中略)………電解コンデンサ用として用いるのに好ましくない。」とあるのを、

『Znは、Alへよく固溶して、得られるアルミニウム合金箔の強度を向上させるものである。Znが0.005%未満であると、アルミニウム合金箔の強度が十分に向上せず、好ましくない。Znが0.012%を超えると、Znが固溶したAlの標準電極電位の低下が起こり、AlとFe等との標準電極電位の差が大きくなり、エッチング液中におけるAlの過溶解が生じやすくなり、電解コンデンサ用として用いるのに好ましくない。』と訂正する。

以上